

129:28336

Process for simultaneous preparation of acrylonitrile and acrylic acid.

Kayou, Atsushi; Ihara, Tatsuya (Mitsubishi Chemical Corp.; Kayou, Atsushi; Ihara, Tatsuya, Japan). PCT Int. Appl. WO 9822421 A1 28 May 1998, 29 pp. DESIGNATED STATES: W: AU, CA, CN, ID, JP, KR, SG, US; RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE. (Japanese). (World Intellectual Property Organization). CODEN: PIXXD2. CLASS: ICM: C07C057-05. ICS: C07C255-08; C07C253-24. APPLICATION: WO 97-JP4169 17 Nov 1997. PRIORITY: JP 96-304502 15 Nov 1996. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 35 (Chemistry of Synthetic High Polymers) Section cross-reference(s): 23, 67

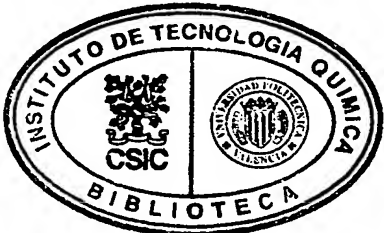
A process for simultaneous prepn. of acrylonitrile (I) and acrylic acid (II) by gas-phase catalytic oxidn. of propane with ammonia and oxygen in the presence of a metal oxide catalyst contg. as the essential components V and ³¹I element selected among Te, Sb and Mo is characterized by regulating both the molar ratio of propane to ammonia and that of oxygen to ammonia each within the range of 2-10. Conducting the ammoxidn. of propane at the selected molar ratios of propane to ammonia and oxygen to ammonia enables the simultaneous prepn. of I and II at a high total selectivity and in a high total yield. Further, the catalytic activity can be retained for a long period, so that the ammoxidn. can be conducted efficiently and stably for a long period.

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07C 57/05, 255/08, 253/24	A1	(11) 国際公開番号 WO98/22421 (43) 国際公開日 1998年5月28日(28.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04169 (22) 国際出願日 1997年11月17日(17.11.97) (30) 優先権データ 特願平8/304502 1996年11月15日(15.11.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加養 篤志(KAYOU, Atsushi)[JP/JP] 井原達也(IHARA, Tatsuya)[JP/JP] 〒712 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社 水島事業所内 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 長谷川曉司(HASEGAWA, Koji) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PROCESS FOR THE SIMULTANEOUS PREPARATION OF ACRYLONITRILE AND ACRYLIC ACID (54) 発明の名称 アクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法 (57) Abstract A process for the simultaneous preparation of acrylonitrile and acrylic acid in the process for the preparation of the nitrile or the acid by gas-phase catalytic oxidation of propane with ammonia and oxygen in the presence of a metal oxide catalyst containing as the essential components vanadium and at least one element selected among tellurium, antimony and molybdenum, characterized by regulating both the molar ratio of propane to ammonia and that of oxygen to ammonia each within the range of 2 to 10. Conducting the ammoxidation of propane at the selected molar ratios of propane to ammonia and oxygen to ammonia enables the simultaneous preparation of acrylonitrile and acrylic acid at a high total selectivity and in a high total yield. Further, the catalytic activity can be retained for a long period, so that the ammoxidation can be conducted efficiently and stably for a long period. <div style="text-align: center;"><p>See also US 5380933 → same claims EP 608838</p></div>		

(57) 要約

本発明は、プロパンをバナジウムと、テルル、アンチモン及びモリブデンから選ばれる少なくとも一種を必須成分として含む金属酸化物触媒の存在下、アンモニア及び酸素と気相接触酸化反応させることによりアクリロニトリル又はアクリル酸を製造する方法において、アンモニアに対するプロパンのモル比を2~10、且つアンモニアに対する酸素のモル比を2~10とすることにより、アクリロニトリル及びアクリル酸を同時に製造することを特徴とするアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法に関する。

本発明方法によれば、プロパンのアンモ酸化反応において、アンモニアに対するプロパンのモル比と酸素比を選択して反応を行うことにより、アクリロニトリルとアクリル酸を合量で高選択率及び高収率で製造することができる。また、触媒活性も長期間にわたり維持できるので、反応を長期間効率よく、安定に行うことができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AZ アゼルバイジャン
BB ボスニア・ヘルツェゴビナ
BF ベルギー
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CC 中央アフリカ共和国
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CO コロンビア
CR クリチア
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア

FI フィンランド
FR フランス
GB 英国
GG ガンビア
GM ガンビア
GN ギニア
GU グアム
HU ハンガリー
ID インドネシア
IL イスラエル
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KR 韓国
KZ カザフスタン
LL リトアニア
LS レソト
LV ラトビア
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
MK マケドニア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モリタニア
MX メキシコ
NE ニジェール
NL ノーランド
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PT ポルトガル
PR プエルトリコ
RO ルーマニア
RS ロシア
RU ロシア
SE スウェーデン
SI スロベニア
SK スロバキア
SL シエラレオネ

LT リトアニア
LV ラトビア
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
MK マケドニア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モリタニア
MX メキシコ
NE ニジェール
NL ノーランド
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PT ポルトガル
PR プエルトリコ
RO ルーマニア
RS ロシア
RU ロシア
SE スウェーデン
SI スロベニア
SK スロバキア
SL シエラレオネ

SN セネガル
SD スーダン
TG トーゴ
TG トーゴ
TM トルコ
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UG ウガンダ
US アメリカ合衆国
UZ ウズベキスタン
VN ベトナム
VU ヴニョム
ZW ジンバブエ

明 細 書

アクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法

技術分野

本発明は、アクリロニトリルおよびアクリル酸の同時製造方法に関する。詳しくは、本発明は、プロパンをアンモニアと酸素を特定の触媒と操作条件のもとで反応させ、アクリロニトリルとアクリル酸を同時に製造させる方法であって、長期にわたって安定に製造する方法に関する。

背景技術

アクリロニトリルは、合成樹脂、合成繊維、合成ゴムなどの原料として、一方アクリル酸は高吸水性樹脂、合成樹脂、塗料、接着剤、可塑剤などの原料としていずれも工業的に重要である。従来、アクリロニトリルはプロピレンとアンモニアを気相接触酸化反応させて製造され、一方、アクリル酸はプロピレンの2段階の気相接触酸化反応により製造されている。最近、より安価なアルカンを原料とする不飽和ニトリルの製造方法が注目されている。特に、プロピレンとプロパンとの価格差から、安価なプロパンを原料とするアクリロニトリル、アクリル酸の製造方法が注目され、触媒やプロセスの提案がなされている。このうちのプロパンを原料とし、触媒の存在下でアンモニア及び酸素と気相で接触酸化反応させる、いわゆるアンモ酸化反応法によるアクリロニトリルの製造方法の開発に関心が集まっている。

このプロパンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造方法に関しては、その触媒として、例えば、Mo-Bi-P系触媒（特開昭48-16887号公報）、Mo-Cr-Te系触媒（米国特許第5171876号明細書）、V-Sb系触媒（特開昭47-33783号、特公昭50-23016号、特開平1-268

668号、特開平2-180637号各号公報)、V-Sb-U-Ni系触媒(特公昭47-14371号公報)、V-Sb-W-P系触媒(特開平2-95439号公報)を用いる方法が提案されている。また最近では、Mo-V-Te系触媒(特開平2-257号、特開平5-148212号、特開平5-208136号、特開平6-279351号、特開平6-287146号、特開平7-108101号など各号公報)、Mo-V-Sb系触媒(特開平9-157241号公報)が有効な触媒として提案されている。

また、未反応のプロパンを反応器から排出されるガスから分離、回収し、再度反応原料ガスとして使用し、プロパンからのアクリロニトリルの収率を高める方式が特開平3-27350号公報に提案されている。

一方、不飽和カルボン酸の製造方法でも、より安価なアルカンを原料とする方法が注目されており、特に安価なプロパンを原料とし、触媒の存在下で酸素と気相で接触酸化させる、気相接触酸化反応方法による一段でのアクリル酸の製造に関しては、触媒として、Bi-Mo-V系および/またはピロリン酸ジバナジル触媒(特開平3-170445号公報、第11回国際触媒会議要旨集1205-1214頁)、P-Mo-Sb-W系触媒(ベルギー国特許出願第9500449号明細書)を用いる方法が提案されているが、最近、Mo-V-Te系触媒(特開平6-279351号公報)が使用できるとして提案されている。

しかしながら、上記の従来提案されている製造方法は、それぞれを全く独立の反応装置で、別々に製造するものであり、両者を同時に製造しようということは全く意図されてはいない。しかも両者を製造する反応操作条件についても勿論何ら記載されていない。

発明の開示

本発明者等は、上記の触媒中、一部の触媒が、特定のアンモ酸化条件下でアクリロニトリル、アクリル酸の両者を同時に製造する能力を有していることを見出

した。そこで、これらアクリロニトリルとアクリル酸の両者を同時に製造することができれば、反応装置設備の投資が大幅に低減でき、しかも、アクリロニトリルとアクリル酸の含量での選択率、収率を高めると、原料の変動費の上から有利となる。さらに、触媒性能の経時的な低下を抑制し、長時間にわたり触媒性能が安定である方法を見出すことにより、従来全く考えられていなかったアクリロニトリルとアクリル酸の同時製造方法を工業的に極めて有効な方法を見出した。

すなわち本発明者等は、プロパンとアンモニアを特定の触媒と特定の操作条件のもとで反応させることにより、アクリロニトリルとアクリル酸を同時に製造させることができ、また、アクリロニトリルとアクリル酸の生成する比率を任意に制御し得ることを見出し、さらにこのような同時製造方法を採用することにより、アクリロニトリルとアクリル酸の含量での選択率、収率を高め、触媒性能の経時的な安定性を改善させる方法を提供するものである。

すなわち、本発明の要旨は、プロパンをバナジウムと、テルル、アンチモン及びモリブデンから選ばれる少なくとも一種を必須成分として含む金属酸化物触媒の存在下、アンモニア及び酸素と気相接触酸化反応させることによりアクリロニトリル又はアクリル酸を製造する方法において、アンモニアに対するプロパンのモル比を2～10、且つアンモニアに対する酸素のモル比を2～10とすることにより、アクリロニトリル及びアクリル酸を同時に製造することを特徴とするアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法に存するものである。

なお、「同時に製造する」というのは、「併産される」という意味であって、「両方が生産される」ということを意味する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法におけるPA（プロパン）／NH₃比とアクリロニトリル（AN）選択率及びアクリル酸（AA）選択率との関係を示す。

第2図は 本発明の方法におけるO₂／NH₃比とAN選択率及びAA選択率と

の関係を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では特定の複合金属酸化物触媒の存在のもとでプロパン、アンモニア、酸素を接触酸化反応させる。

複合金属酸化物触媒はバナジウムと、テルル、アンチモン、及びモリブデンから選ばれる少なくとも一種を必須成分とするものである。これらのうち、モリブデンとバナジウムを必須成分とするほか、テルルおよび/またはアンチモンを必須成分とするものが好ましい。そして更に好ましくは、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルおよびアンチモンのうちの少なくとも1種、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ピスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とし、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記式

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0.003 < r_Y < 0.5$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす）で表される複合金属酸化物触媒が挙げられる。

モリブデン、バナジウム並びにテルル及び/又はアンチモンの必須成分以外では、ニオブ、タングステン、チタン、タンタル、ホウ素、セリウムのうちの少なくとも1つ以上の元素を任意成分として含むことが好ましく、これらのうちのニ

オブが特に好ましく、ニオブにさらにホウ素および/またはセリウムが含まれると一層好ましい。

本発明で使用する複合金属酸化物触媒の具体例としては、例えば次の1)ないし6)の触媒が挙げられる。

1) Mo-V-Nb-Te-O系触媒 (特開平2-257号公報参照)



(上式中 a, b, c は、1原子のMoに対する各成分元素の原子比を示し、 $a = 0.01 \sim 1.0$ 、 $b = 0.01 \sim 0.5$ 、 $c = 0.01 \sim 1.0$ であり、また x は金属元素の価数により定まる数である)

2) Mo-V-Te-Nb-X-O系触媒 (特開平5-148212号公報参照)



(式中、XはMg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Tl, In, Ti, Zr, Hf, Ta, Cr, Mn, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Zn, Sn, Pb, As, Sb, Bi, La, およびCeの中から選ばれた1つまたはそれ以上の元素を表わし、

$a = 1$ とするとき、

$b = 0.01 \sim 1.0$

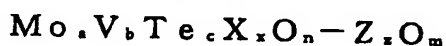
$c = 0.01 \sim 1.0$

$d = 0 \sim 1.0$

$x = 0.0005 \sim 1.0$

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される数を表わす)

3) Mo-V-Te-X-O系触媒 (特開平5-208136号公報、特開平5-279313号公報等参照)



(式中、XはNb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, C

o, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi および Ce の中から選ばれた 1 つまたはそれ以上の元素を表わし、且つ Z は、Sb, Bi, Ce 及び B の中から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、

a = 1 とするとき、

b = 0.01 ~ 1.0

c = 0.01 ~ 1.0

x = 0.01 ~ 1.0

z = 0 ~ 1.0

であり、また、n 及び m は他の元素の酸化状態により決定される。)

4) X-Cr-Mo-Bi-Y-O 系触媒 (特開平 6-116225 号公報参照)



(式中、X は Nb および / または Ta、Y は Te, In, W, Ti, Al, Zr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, および Ce の中から選ばれた 1 つまたはそれ以上の元素を表わし、

a = 1.0 とするとき、

b = 0.5 ~ 5

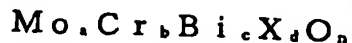
c = 0.2 ~ 5

d = 0.2 ~ 5

e = 0 ~ 5

n は他の元素の酸化状態により決定される。)

5) Mo-Cr-Bi-X-O 系触媒 (特開平 7-215925 号公報参照)



(式中、X はアルカリ金属、アルカリ土類金属、Al, Zr, Ni, Co, Ce, Nb, Ta, W, Ti, Mn, Ru, Rh, Pd, Pt, Sb, B, In, La, P, Sn, Pb および Cu の中から選ばれた少なくとも 1 以上の元素を表わし、

a = 1 とするとき、

b = 0.01 ~ 10

c = 0.01 ~ 10

d = 0 ~ 100

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される。)

6) V-Sb系触媒 (特開平1-268668号、特開平2-180637号
公報参照)

V、Sbを必須成分として含む複合酸化物触媒であって、さらに任意成分としてW、P、Snなどを含んでも良い。

これらの中、1) Mo-V-Nb-Te-O系触媒、2) Mo-V-Te-Nb-X-O系触媒、及び3) Mo-V-Te-X-O系触媒が、340℃~480℃の比較的低い温度で、アクリロニトリルとアクリル酸を高選択率で得ることができるので好ましい。

上記の複合金属酸化物触媒の製造方法やその原料は特に限定されないが、原料の成分元素を含む水もしくは有機溶媒の溶液又はスラリーを調製後、乾燥し、焼成する方法が一般的に行われる。

例えば、モリブデン、バナジウム、テルル及びニオブを含む複合金属酸化物の製造方法としては、メタバナジン酸アンモニウム塩の水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、真空乾燥法等で乾燥させ、乾燥物を得て、次に得られた乾燥物を焼成することにより得ることができる。

この複合金属酸化物触媒は、単独で用いてもよいが、周知の担体成分、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、珪藻土などを使用しても良いし、またこれらの物質で触媒成分を希釈し、1~90重量%程度含んだ混合物として使用することができる。

さらに触媒は、反応の規模、方式等により適宜の形状及び粒径に成型されていても良い。

このようにして製造された複合金属酸化物触媒を使用してプロパン、アンモニア、酸素の接触酸化反応を行う際の操作条件を本発明で提案されるような条件に設定することにより、アクリロニトリルとアクリル酸を含量で高い選択率で生成させることができ、また触媒を7000hr以上の長期に渡ってアクリロニトリルとアクリル酸とプロピレンの含量で60%以上の高選択率に維持できるので反応を長期に安定実施できる。この反応操作条件としては、このアンモニアに対するプロパンのモル比を2~10、好ましくは2.5~10とし、且つアンモニアに対する酸素のモル比を2~10、好ましくは3~8とすることが必要である。

また、アクリロニトリルとアクリル酸の生成モル比が0.01~5.0、好ましくは0.05~2.0の際にアクリロニトリルとアクリル酸の含量の収率、選択率が高まる。さらに、このような反応操作条件やアクリロニトリルとアクリル酸の生成割合を設定すると、触媒性能の経時的な低下が抑制され、長い時間にわたり触媒性能を安定に維持させることができる。

本発明において使用されるプロパンは、工業用の純度のもので十分であり、少量のメタン、エタン、ブタン類、プロピレン、一酸化炭素、二酸化炭素などの反応に影響を及ぼさないガスを含んでいても支障はない。また、アンモニアも、工業用の純度のもので十分であるが、反応に悪影響を及ぼさない他のガスで希釈されていても差し支えない。

酸素は、純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないので、通常、空気のような酸素含有ガスを使用する方が経済的である。

供給される反応ガスは、これら反応に関与するガス成分の他に、窒素、アルゴン、水蒸気、二酸化炭素、ヘリウムなどの反応に不活性なガスを少量含んでいても、アクリロニトリルやアクリル酸の生成に関しては差し支えない。

反応器方式は、固定床、流動層等いずれの方式も採用できるが、発熱反応であ

るため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。

本反応は、通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下及び減圧下で行うこともできる。更に気相接触反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000/h、好ましくは500～9000/hの範囲である。なお、プロパンの質量基準の空間速度WHSVを0.05～6.0/h、好ましくは0.07～4.0/h、酸素の質量基準の空間速度WHSVは、通常0.05～6.0/h、好ましくは0.2～4.5/hの範囲である。反応温度は通常340～480℃の範囲であるが、380～460℃が好ましい。

反応操作条件によっては、未反応のプロパンが相当量反応器から排出されることがあるが、未反応のプロパンと少量生成したプロピレンは特開平3-27350号に記されるような方法により回収し、反応器に再度供給して再使用すれば、より経済的である。

なお、本発明の方法により、アクリロニトリル及びアクリル酸の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトニトリル、青酸、アクロレイン、酢酸等が副生するが、その生成量はアクリロニトリルやアクリル酸に比べて十分少ない。

反応器から排出されるアクリロニトリルとアクリル酸を含む生成ガスは、プロピレンからアクリロニトリルを製造する方式と同様に、希硫酸水溶液に吸収させて未反応のアンモニアを除去した後、蒸留操作によって、アクリロニトリルとアクリル酸を含む水溶液に分離される。得られた水溶液は、蒸留等の方法により、アクリロニトリルとアクリル酸を分離すれば、それぞれの用途に使用できる。

なお、本発明で提案する方法を採用することにより、アンモニアのアクリロニトリルへの利用効率が高まり、言い換えると未反応のアンモニアの量を低減させることができ、その結果、希硫酸による処理、そこで生成する硫酸の処理が軽減される。

なお、本発明の方法により、アクリロニトリル及びアクリル酸の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトニトリル、青酸、アクロレイン、酢酸等が副生するが、

その生成量は少ない。

工業規模の製造においては、未反応のプロパンを焼却処分しても良いが、反応後のオフガスにはプロピレンのような有用な生成物もあるので、未反応のプロパン及びプロピレンを回収し再使用することは、より経済的である。

実施例

以下、本発明を、実施例及び参考例を挙げて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより実施した。

また、以下の実施例及び比較例における転化率 (%) 及び選択率 (%) は各々次式で示される。

プロパン転化率 (%)

$$= (\text{消費プロパンのモル数} / \text{供給プロパンのモル数}) \times 100$$

アクリロニトリル選択率 (%)

$$= (\text{生成アクリロニトリルのモル数} / \text{消費プロパンのモル数}) \times 100$$

アクリル酸選択率 (%)

$$= (\text{生成アクリル酸のモル数} / \text{消費プロパンのモル数}) \times 100$$

プロピレン選択率 (%)

$$= (\text{生成プロピレンのモル数} / \text{消費プロパンのモル数}) \times 100$$

触媒製造例 1

実験式 $\text{Mo}_{0.1} \text{V}_{0.3} \text{Nb}_{0.12} \text{Te}_{0.23} \text{O}_n$ を有する酸化物触媒を以下に示すように特開平 5-279313 号公報の実施例 1 に記載の方法で調製した。

温水 325 mL に 15.7 g のメタバナジン酸アンモニウム塩を溶解し、これにテルル酸 23.6、パラモリブデン酸塩 78.9 g を順次添加し、均一な水溶液を調整した。更に、ニオブの温度が 0.456 モル/kg のシュウ酸ニオブア

ンモニウム水溶液 117.5 g を混合し、スラリーを調整した。このスラリーを蒸発乾固させ、固体を得た。この固体を成型・粉砕した後、窒素気流中 600℃ で 2 時間焼成した。

触媒製造例 2

実験式 $\text{Mo}_{0.10}\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.33}\text{Co}_{0.05}\text{O}_x$ を有する酸化物触媒を下記の方法で調製した、

温水 325 mL に 15.7 g のメタバナジン酸アンモニウム塩を溶解し、これにテルル酸 23.6 g、パラモリブデン酸塩 78.9 g、酢酸コバルトを 2.23 g 順次添加し、均一な水溶液を調整した。更に、ニオブの濃度が 0.456 モル/kg のシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 117.5 g を混合し、スラリーを調整した。このスラリーを蒸発乾固させ、固体を得た。この固体を成型・粉砕した後、窒素気流中 600℃ で 2 時間焼成した。

実施例 1

触媒製造例 1 の酸化物 600 g を 2 インチ流動層反応器に充填し、反応温度 465℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 1.2 : 19 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 0.165/h でガスを供給し、3800 hr 気相酸化反応を行った。この 3800 hr 反応を行った触媒 0.1 g を 6 mm Φ のガラス製固定層反応器に充填し、反応温度 434℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0.44 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h、酸素質量基準の空間速度 WHSV = 2.08/h、ガス空間速度 SV = 8713/h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 と同じ 3800 hr 反応に用いた触媒 0.1 g を実施例 1 と同様に反

応器に充填し、反応温度 433℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0.37 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 と同じ 3800 h r 反応に用いた触媒 0.1 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 434℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0.26 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 と同じ 3800 h r 反応に用いた触媒 0.1 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 431℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0.15 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

比較例 1 (アクリル酸が生成しない例)

実施例 1 と同じ 3800 h r 反応に用いた触媒 0.1 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 433℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0.55 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

比較例 2 (アクリロニトリルが生成しない例)

実施例 1 と同じ 3800 h r 反応に用いた触媒 0.1 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 433℃、プロパン：空気 = 1 : 5.40 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 WHSV = 2.53/h でガスを供給し、気相酸化反

応を行った。結果を後記表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 と同じ 3 8 0 0 h r 反応に用いた触媒 0. 5 5 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 3 7 8℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0. 4 0 : 1 5. 0 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 W H S V = 0. 1 0 9 / h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 と同じ 3 8 0 0 h r 反応に用いた触媒 0. 6 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 4 0 4℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 0. 6 0 : 8. 0 0 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 W H S V = 2. 7 3 / h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

比較例 4

触媒製造例 2 の酸化物 0. 5 5 g を実施例 1 と同様に反応器に充填し、反応温度 4 4 7℃、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 1. 2 0 : 1 5. 0 のモル比、プロパンの質量基準空間速度 W H S V = 0. 1 8 2 / h でガスを供給し、気相酸化反応を行った。結果を後記表 1 に示す。

表 1

	温度 ℃	WHSV 1/h	プロパン モル比	NH ₃ モル比	空気 モル比	プロパン 転化率 %	アクリロトリル 選択率 %#1	アクリル酸 選択率 %#2	アビレン 選択率 %#3	#1+#2 +#3 合計%	PA/NH ₃	O ₂ /NH ₃
実施例 1	434	2.53	1.0	0.44	5.40	24.5	61.6	2.0	15.9	79.5	2.27	2.57
実施例 2	433	2.53	1.0	0.37	5.40	25.3	57.3	4.2	15.4	76.9	2.70	3.05
実施例 3	434	2.53	1.0	0.26	5.40	25.6	45.3	19.1	14.8	79.2	3.85	4.35
実施例 4	431	2.53	1.0	0.15	5.40	23.3	28.8	29.4	16.3	74.5	6.67	7.53
実施例 5	378	0.109	1.0	0.4	15.0	52.4	45.8	14.4	4.2	64.4	2.5	7.85
比較例 1	433	2.53	1.0	0.55	5.40	22.4	59.8	0.00	17.9	77.7	1.8	2.05
比較例 2	431	2.53	1.0	0.00	5.40	18.2	0.00	35.5	20.9	56.4	∞	∞
比較例 3	404	2.73	1.0	0.60	8.00	54.6	53.4	3.3	4.0	60.7	1.67	2.8
比較例 4	447	0.182	1.0	1.2	15.0	91.4	50.9	2.30	0.0	53.2	0.83	2.62

実施例 A (触媒寿命テスト)

触媒製造例 1 で製造した酸化物触媒を反応器に充填し、実施例 2 と同じ反応ガス組成 (プロパン : アンモニア : 空気 = 1 : 0.37 : 5.40 のモル比)、及び同じプロパンの質量基準空間速度 $WHSV = 2.53/h$ 、酸素の質量基準空間速度 $WHSV = 1.68/h$ 、ガス空間速度 $8713/h$ でガスを供給し、反応温度 $430^{\circ}C$ として気相酸化反応を行った。この反応の 0 時間後の結果と、7175 時間後の結果を後記表 2 に示す。

比較例 B (触媒寿命テスト)

触媒製造例 1 で製造した酸化物触媒を反応器に充填し、比較例 3 と同じ反応ガス組成 (プロパン : アンモニア : 空気 = 1 : 0.6 : 8.00 のモル比) のガスを、プロパンの質量基準空間速度 $WHSV = 1.375/h$ 、酸素の質量基準空間速度 $WHSV = 1.68/h$ 、ガス空間速度 $6720/h$ としてガスを供給し、反応温度 $440^{\circ}C$ で気相酸化反応を行った。この反応の 0 時間後の結果と、4804 時間後の結果を後記表 2 に示す。

比較例 C (触媒寿命テスト)

触媒製造例 1 で製造した酸化物触媒を反応器に充填し、比較例 4 と同じ反応ガス組成 (プロパン : アンモニア : 空気 = 1 : 1.2 : 15.0 のモル比)、及び同じプロパンの質量基準空間速度 $WHSV = 0.182/h$ 、酸素の質量基準空間速度 $WHSV = 0.42/h$ 、ガス空間速度 $1594/h$ でガスを供給し、反応温度 $430^{\circ}C$ として気相酸化反応を行った。この反応の 0 時間後の結果と、3524 時間後の結果を後記表 2 に示す。

表2 触媒寿命テスト

		プロパン 転化率	アクリロニトリル 選択率	アクリル酸 選択率	プロピレン 選択率	合計選択率 %
実施例A	反応時間 (h) 0	33.8	54.8	14.88	10.65	80.33
	反応時間 (h) 7175	17.1	46.4	5.26	23.04	74.70
	選択率低下 (%)		-8.4	-9.62	12.39	-5.63
	選択率低下速度 (%/h)		-0.001171	-0.001341	0.0017268	-0.000784
	プロパンWHSV当たりの 選択率低下 (%h)		-3.322785	-3.804786	4.9011266	-2.226444
比較例B	反応時間 (h) 0	46.3	61.6	2.38	7.13	71.10
	反応時間 (h) 4804	42.1	48.4	2.07	2.61	53.08
	選択率低下 (%)		-13.2	-0.31	-4.51	-18.02
	選択率低下速度 (%/h)		-0.00184	-4.31E-05	-0.000629	-0.002512
	プロパンWHSV当たりの 選択率低下 (%h)		-9.6	-0.224947	-3.283348	-13.10829
比較例C	反応時間 (h) 0	90.9	55.4	4.09	0.00	59.49
	反応時間 (h) 3524	86.8	49.7	0.85	0.00	50.55
	選択率低下 (%)		-5.7	-3.24	0.00	-8.94
	選択率低下速度 (%/h)		-0.000794	-0.000452	0	-0.001246
	プロパンWHSV当たりの 選択率低下 (%h)		-31.31868	-17.80151	0	-49.12019

なお、表 2 中の選択率低下速度は、長時間使用した場合の触媒活性低下の程度を意味し、またプロパン空間速度WHSV当たりの選択率低下は、この値が小さい方が、プロパン原料供給負荷に対する触媒の活性維持の程度を表しており、以下の通り求めた値である。

$$1) \text{ 選択率低下速度} = (\text{初期選択率} - \text{終了時選択率}) / \text{反応時間}$$

この値を実施例 A (A)、比較例 B (B)、及び比較例 C (C) で比較すると、

アクリロニトリル (AN) 選択率低下速度 $C < A < B$ (C が良い)

アクリル酸 (AA) 選択率低下速度 $B < C < A$ (B が良い)

プロピレン (PPY) 選択率低下速度 $A < C < B$ (A が良い)

合量 (AN + AA + PPY) 選択率低下速度 $A < B < C$ (A が良い)

となる。

$$2) \text{ プロパンWHSV当たりの選択率低下} = (\text{初期選択率} - \text{終了時選択率}) / \text{プロパンWHSV}$$

この値を実施例 A (A)、比較例 B (B)、及び比較例 C (C) で比較すると、

アクリロニトリル (AN) 選択率低下速度 $A < B < C$ (A が良い)

アクリル酸 (AA) 選択率低下速度 $B < A < C$ (B が良い)

プロピレン (PPY) 選択率低下速度 $A < C < B$ (A が良い)

合量 (AN + AA + PPY) 選択率低下速度 $A < B < C$ (A が良い)

となる。

以上実施例 A、並びに比較例 B 及び C の通り、A は殆どの場合に優れており、しかも合量の選択率で見ると、A は何れの評価でも最も優れており、総合的に見ても A が優れていることが明らかである。よって、本願発明によれば、触媒活性の維持にも効果があることが明らかである。

産業上の利用分野

本発明方法によれば、プロパンのアンモ酸化反応において、アンモニアに対す

るプロパンのモル比と酸素比を選択して反応を行うことにより、アクリロニトリルとアクリル酸が、合量で高選択率及び高収率で製造することができる。また、触媒活性も長期間にわたり維持できるので、反応を長期間効率よく、安定に行うことができる。

請 求 の 範 囲

1. プロパンをバナジウムと、テルル、アンチモン及びモリブデンから選ばれる少なくとも一種を必須成分として含む金属酸化物触媒の存在下、アンモニア及び酸素と気相接触酸化反応させることによりアクリロニトリル又はアクリル酸を製造する方法において、アンモニアに対するプロパンのモル比を2～10、且つアンモニアに対する酸素のモル比を2～10とすることにより、アクリロニトリル及びアクリル酸を同時に製造することを特徴とするアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
2. 金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、並びにテルル及び／又はアンチモンを必須成分として含む金属酸化物触媒であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
3. 金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルおよびアンチモンのうちの少なくとも1種、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とし、酸素を除く上記各必須成分の存在割合が、下記式
$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$
$$0.003 < r_V < 0.5$$
$$0.003 < r_X < 0.5$$
$$0.003 < r_Y < 0.5$$
(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo 、 V 、 X および Y のモル分率を表わす)で表されるものであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同

時製造方法。

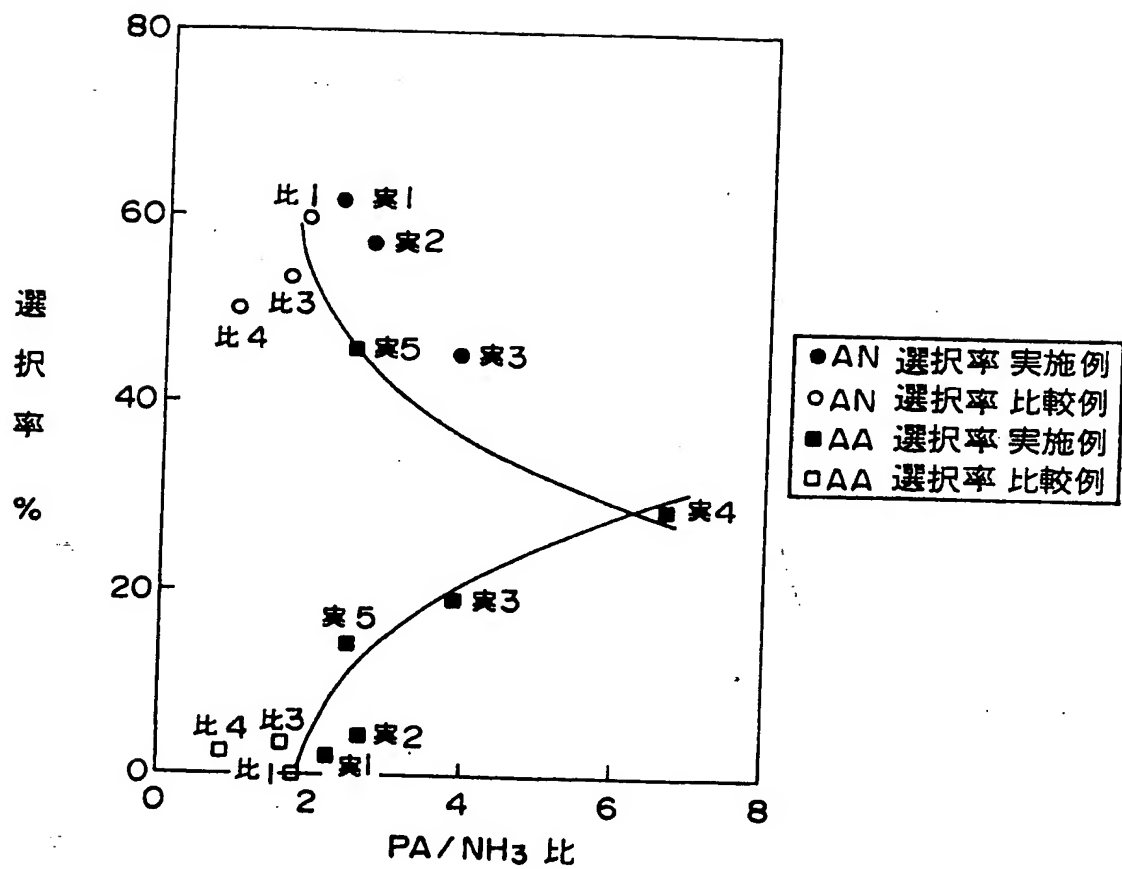
4. Yが少なくともニオブを含むことを特徴とする請求の範囲第3項記載のアクリロニトリルおよびアクリル酸の同時製造方法。
5. Yがニオブとホウ素および／又はセリウムであることを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載のアクリロニトリルおよびアクリル酸の同時製造方法。
6. アンモニアに対するプロパンのモル比が2.5～10であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
7. アンモニアに対する酸素の比が3～8であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
8. 反応を流動層反応器で行うことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
9. ガス空間速度SVを100～10000/h、プロパンの質量基準の空間速度WHSVを0.05～6.0/h、酸素の質量基準の空間速度WHSVを0.05～6.0/h、反応温度を340～480℃として流動層反応器で反応を行うことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第8項記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
10. ガス空間速度SVを500～9000/h、プロパンの質量基準の空間速度WHSVを0.07～4.0/h、酸素の質量基準の空間速度WHSVを0.2～4.5/h、反応温度を380～460℃として流動層反応器で反応を行うことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第9項に記載のアクリロニトリル及びアクリル酸の同時製造方法。
11. 反応器から排出されるアクリロニトリルとアクリル酸を含むガスを、希硫酸水溶液に吸収させた後、蒸留操作によりアクリロニトリルとアクリル酸を分離する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに

記載のアクリロニトリルとアクリル酸の同時製造方法。

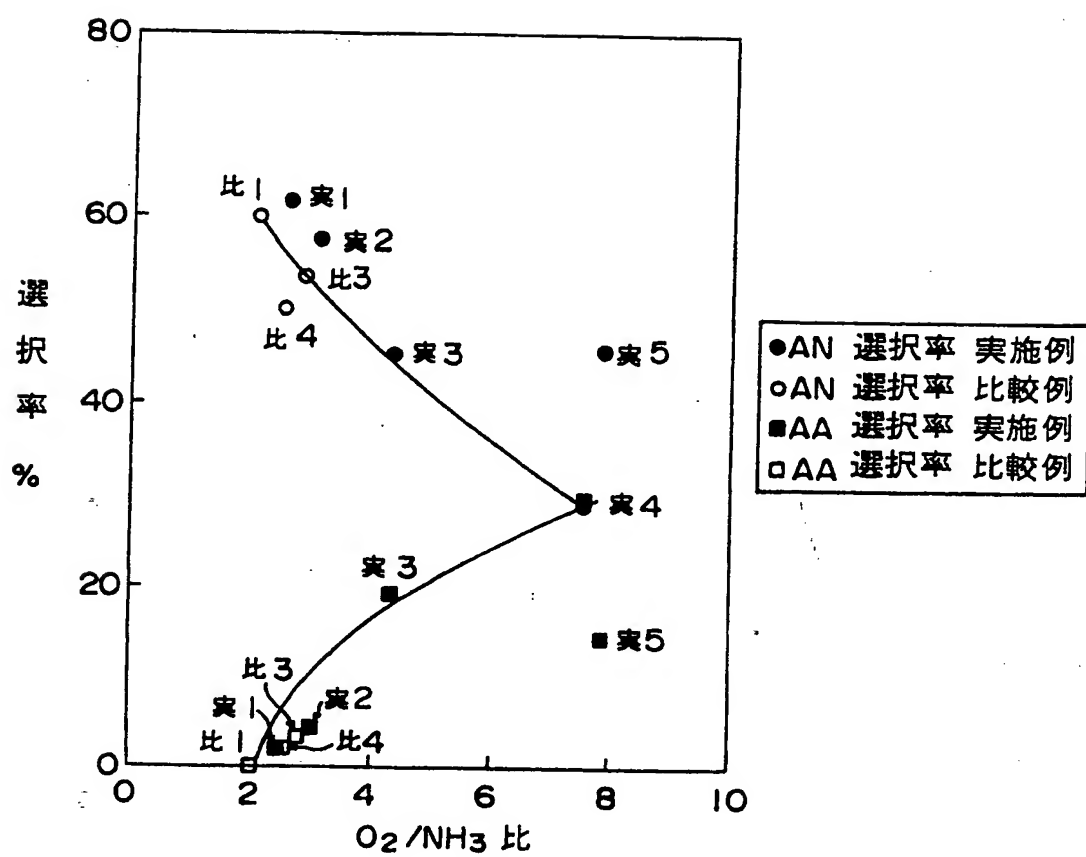
12. 生成アクリロニトリルに対する生成アクリル酸のモル比を0.01～5.0となるようにすることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載のアクリロニトリルおよびアクリル酸の同時製造方法。

13. 生成アクリロニトリルに対する生成アクリル酸のモル比を0.05～2.0となるようにすることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載のアクリロニトリルおよびアクリル酸の同時製造方法。

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C07C57/05, C07C255/08, C07C253/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C07C57/05, C07C255/08, C07C253/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-293374, A (The Standard Oil Co.), November 9, 1993 (09. 11. 93) & US, 5094989, A & EP, 492805, A1 & CA, 2056923, A & BR, 9105578, A & CN, 1063240, A & TW, 206926, A	1 - 13
A	JP, 8-57319, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 5, 1996 (05. 03. 96) (Family: none)	1 - 13
A	JP, 8-225506, A (Mitsubishi Chemical Corp.), September 3, 1996 (03. 09. 96) (Family: none)	1 - 13
A	JP, 7-10801, A (Mitsubishi Chemical Corp.), January 13, 1995 (13. 01. 95) & EP, 608838, A2 & US, 5380933, A	1 - 13
A	JP, 6-199768, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) July 19, 1994 (19. 07. 94) (Family: none)	1 - 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 6, 1998 (06. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 17, 1998 (17. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-279313, A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), October 26, 1993 (26. 10. 93) & EP, 529853, A2 & BR, 9203080, A & US, 5281745, A & TW, 217993, A & CN, 1069723, A	1 - 13
A	JP, 5-213848, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), August 24, 1993 (24. 08. 93) (Family: none)	1 - 13
A	JP, 5-148212, A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), June 15, 1993 (15. 06. 93) & EP, 512846, A1 & BR, 9201749, A & US, 5231214, A & CN, 1066445, A & TW, 218008, A	1 - 13
A	JP, 1-268668, A (The Standard Oil Co.), October 26, 1989 (26. 10. 89) & US, 4788317, A & EP, 337028, A1 & BR, 8801868, A & CN, 1036913, A & CN, 1061731, A	1 - 13
P	JP, 9-157241, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 17, 1997 (17. 06. 97) & EP, 767164, A1	1 - 13
P	JP, 9-104666, A (The Standard Oil Co.), April 22, 1997 (22. 04. 97) & US, 5576469, A & EP, 747349, A1 & ZA, 9604551, A & SG, 43371, A1 & KR, 97001312, A	1 - 13
P	JP, 9-316023, A (Toa Gosei Co., Ltd.), December 9, 1997 (09. 12. 97) (Family: none)	1 - 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C07C57/05, C07C255/08, C07C253/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C07C57/05, C07C255/08, C07C253/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)

CA (STN)

CAOLD (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-293374, A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 9. 11月. 1993 (09. 11. 93) & US, 5094989, A & EP, 492805, A1 & CA, 2056923, A & BR, 9105578, A & CN, 1063240, A & TW, 206926, A	1-13
A	JP, 8-57319, A (三菱化学株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 8-225506, A (三菱化学株式会社) 3. 9月. 1996 (03. 09. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 7-10801, A (三菱化学株式会社) 13. 1月. 1995 (13. 01. 95) & EP, 608838, A2 & US, 5380933, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 02. 98

国際調査報告の発送日

17.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

脇村 善一

印

4 H

7 4 5 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-199768, A (三井東圧化学株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-279313, A (三菱化成株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93) & EP, 529853, A2 & BR, 9203080, A & US, 5281745, A & TW, 217993, A & CN, 1069723, A	1-13
A	JP, 5-213848, A (三井東圧化学株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-148212, A (三菱化成株式会社) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) & EP, 512846, A1 & BR, 9201749, A & US, 5231214, A & CN, 1066445, A & TW, 218008, A	1-13
A	JP, 1-268668, A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 26. 10月. 1989 (26. 10. 89) & US, 4788317, A & EP, 337028, A1 & BR, 8801868, A & CN, 1036913, A & CN, 1061731, A	1-13
P	JP, 9-157241, A (三菱化学株式会社) 17. 6月. 1997 (17. 06. 97) & EP, 767164, A1	1-13
P	JP, 9-104666, A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 22. 4月. 1 997 (22. 04. 97) & US, 5576469, A & EP, 747349, A1 & ZA, 9604551, A & SG, 43371, A1 & KR, 97001312, A	1-13
P	JP, 9-316023, A (東亜合成株式会社) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97) (ファミリーなし)	1-13